

**FORMATION OF FERRITE FILM**

Patent Number: JP61179877  
Publication date: 1986-08-12  
Inventor(s): ABE MASANORI; others: 03  
Applicant(s): NIPPON PAINT CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP61179877  
Application Number: JP19840275187 19841227  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C23C22/00; C01G49/00; C23C22/73; H01F41/24  
EC Classification:  
Equivalents: JP1774864C, JP4056779B

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To form a ferrite film with good productivity by maintaining a solid surface in a continuously wetted state so as to be advantageous for diffusion of oxygen and supplying continuously oxygen into a liquid film in parallel therewith.

**CONSTITUTION:** The substrate 15 is adhered to the center of a rotary disk 11 of a ceramic heater 5 and the temp. of the substrate 15 is maintained at about 80 deg.C by a temp. controller 3. The disk 11 is rotated and at the same time an aq. disoxidant soln. contg. at least ferrous ions is run down or injected to the central part of the substrate 15 through an introducing pipe 1, then the aq. soln. is diffused by centrifugal force to maintain the surface of the substrate 15 in the always wetted state. Gaseous N<sub>2</sub> is then introduced through a conduit 8 into an outside cylinder 12 of the device and gaseous O<sub>2</sub> through a conduit 9 therein and the inside of the outside cylinder 12 is maintained in about 1/100 oxygen/nitrogen. The ferrite film is formed on the substrate 15 in the above- mentioned manner.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-179877

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)8月12日

C 23 C 22/00  
C 01 G 49/00  
C 23 C 22/73  
H 01 F 41/24

6793-4K  
7202-4G  
6793-4K  
7354-5E

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 フェライト膜の形成方法

⑮ 特 願 昭59-275187

⑯ 出 願 昭59(1984)12月27日

⑰ 発 明 者	阿 部	正 紀	東京都大田区西嶺町9丁目6番705号
⑰ 発 明 者	玉 浦	裕	横浜市港南区日野町856-3 港南台住宅13-105
⑰ 発 明 者	池 田	承 治	寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
⑰ 発 明 者	大 石	雅 夫	寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
⑱ 出 願 人	日本ペイント株式会社		大阪市大淀区大淀北2丁目1番2号
⑲ 代 理 人	弁理士 谷山 輝雄		外3名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

フェライト膜の形成方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) フェライト膜を形成させる固体表面を常に薄い液膜で濡らした状態に維持するため、少なくとも第1鉄イオンを含む脱酸素水溶液を前記固体表面に連続的に流下又は噴霧し、該液膜内で前記固体表面に吸着する水酸化第1鉄イオン又はこれと他の水酸化金属イオンを、前記水溶液の流下又は噴霧と並行して液膜内に連続的に酸素を供給することで酸化させ、フェライト結晶化反応を行なわせることを特徴とするフェライト膜の形成方法。
- (2) 固体表面上への薄い液膜の形成を含酸素雰囲気下で行なうことで、液膜中に酸素を供給することを特徴とする特許請求の範囲第(1)項に記載したフェライト膜の形成方法。
- (3) 固体表面上の薄い液膜に含酸素気体を吹き

付けることで、液膜中に酸素を供給することを特徴とする特許請求の範囲第(1)項に記載したフェライト膜の形成方法。

- (4) 固体表面上に水溶液を噴霧するためのガスに含酸素気体を用いることで、液膜中に酸素を供給することを特徴とする特許請求の範囲第(1)項に記載したフェライト膜の形成方法。

- (5) 固体表面上の液膜を形成する水溶液は、重力又は遠心力によって流動性が付与されていることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項乃至第(4)項のいずれかに記載したフェライト膜の形成方法。

- (6) 固体表面上の液膜を形成する水溶液が、付与された流動性により固体表面から連続的に流出するようになっていることを特徴とする特許請求の範囲第(5)項に記載したフェライト膜の形成方法。

- (7) 第1鉄イオンを含む水溶液は、更に  $Zn^{2+}$ 、 $Co^{2,3+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Mn^{2,3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $V^{3,4,5+}$ 、

$\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Li}^{+}$ ,  $\text{Mo}^{4,5+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Rd}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , [発明の背景]

$\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2,4+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ の少なくともいずれかを含むことを特徴とする特許請求の範囲第(1)項乃至第(8)項のいずれかに記載したフェライト膜の形成方法。

(8) 固体表面がプラズマで前処理されたものであることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項乃至第(7)項のいずれかに記載したフェライト膜の形成方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### [発明の利用分野]

本発明は、磁気記録媒体、光磁気記録媒体、磁気ヘッド、磁気光学素子、マイクロ波素子、磁歪素子、磁気音響素子などに広く応用されている $\text{Fe}^{3+}$ を含むスピネル型フェライト膜の作製法に係り、特に金属、非金属を問わず固体表面に、少なくとも第1鉄イオンを水溶液を用いて高温(300℃以上)での熱処理を必要とせず、スピネル型構造の結晶性フェライトを効率よく堆積・作成させる方法に関する。

一方、バインダーを用いないフェライト膜作製法としては、(1)、溶液コート法、(2)、電気泳動電着法、(3)、スパッタ、真空蒸着、アーク放電などの乾式メッキ法、(4)、熔融スプレー法、(5)、気相成長法などが従来知られているが、前記(1)～(3)の方法では膜を非晶質状態で堆積させた後所望するフェライト結晶構造をもった膜とする手法であるため、(1)、(2)では700℃の高温の熱処理、(3)ではフェライトが金属元素として鉄のみを含む場合でも300℃以上、鉄以外の金属元素をも含む場合には700℃以上の高温で熱処理を施さねばならない。また(4)の方法では膜堆積中において基板を1000℃以上に保たねばならず、更に(5)の方法でも基盤が高融点の酸化物単結晶のものでなければならぬので、結局これらのいずれの方法によっても融点、分解温度の低い物質を基板として用いることができない制約があった。

そこで、本発明者等は、前記した従来のフェ

ライト膜形成の方法とはその技術思想を全く殊にした新規な方法、すなわち固体表面に、金属イオンとして少なくとも第1鉄イオンを含む水溶液を接触させて、前記固体表面に $\text{FeOH}^{+}$ 又はこれと他の水酸化金属イオンを吸着させ、吸着 $\text{FeOH}^{+}$ の酸化によりフェライト結晶化反応を行なわせるフェライト膜形成法を提案(特開昭57-111929号公報)した。

従来、フェライト膜を固体表面に形成する方法としては、バインダーを用いる塗布法あるいはシート法によるか、バインダーを用いない方法によるかに大別されている。

塗布法によるフェライト膜の例としては、現在磁気テープ、磁気ディスク等には広く用いられているが、(イ).フェライト粒子の間の非磁性のバインダーが存在するため磁気記録密度が低く、また磁気光学素子、磁歪素子、磁気音響素子などの多結晶であることを必要とする素子には利用できない、(ロ).膜の磁気異方性を得るのにフェライト粒子の形状異方性を利用するため、針状の微粒子が得られる $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ に限られる、という制約があった。

またシート法によるフェライト膜は、フェライト粒子の充填率が低いために1mm以上の厚い膜として電波吸収体として利用される程度であり、高充填率を必要とする前記した各種素子には利用できないという制約がある。

このフェライト膜形成法は、例えば、水溶液浴中のフェライトを構成する金属をフェライトとして析出させる目的に従い、まず固体と水溶液の境界面における界面活性を利用した固体表面での反応により、金属イオンを固体表面に吸着させ、次いで該金属イオンを適宜の方法で酸化せしめて、フェライト膜を形成せしめるものである。

代表的には、 $\text{Fe}^{3+}$ を含むスピネル型構造の結晶性フェライト膜は、以下の方法により形成される。

すなわち、少なくとも $\text{FeOH}^{+}$ を含む水溶液中

に、吸着に対して界面活性をもつ固体を授すと、この固体表面上には $\text{FeOH}^+$ が吸着される。これを化学式で表すと次(I)式の如くなる。



なお、水溶液中に第1鉄イオンが $\text{FeOH}^+$ 以外の形すなわち $\text{FeA}_{\beta}^{(2-\alpha-\beta)}$  (ただしAは価数 $\alpha$ の陰イオンであり、例えば $\text{SO}_4^{2-}$ とすれば $\alpha=2$ ,  $\beta=1$ )で存在し、加水分解を伴って前記(I)式の反応を次式の如く生じさせる場合



には、pHを一定に保つ操作を行なうことがよい。

次に前記固体表面に吸着されている $\text{FeOH}^+$ を、次(II)式の如く酸化させると



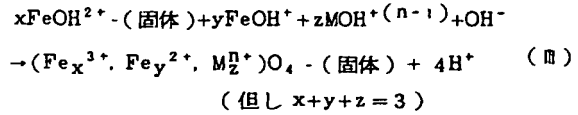
固体表面上に均一な $\text{FeOH}^{2+}$ の層が形成される。

そしてこのようにして得られた固体表面上の $\text{FeOH}^{2+}$ は、前記水溶液中の $\text{FeOH}^+$ 、あるいは更に他の金属の水酸化イオン $\text{MOH}^{(n-1)}$ と反応し、

なお、以上のフェライト膜形成法は、水溶液中での反応を利用するものであるところから、従来法との対比の上では、以下湿式メッキ法と称する。

ところで、以上のような湿式メッキ法に従って固体表面にフェライト膜を形成させる場合においては、膜全体を更に均質化、均一化して製品の高品質化を図ると共に、フェライト膜生成の速度を高めて工業的規模での生産に好適に適應させることが望まれる。かかる観点から解決すべき問題となるものの一つは、フェライト結晶化反応は固体表面上に析出する形で生ずる他、水溶液中においてもフェライトの微粒子を生成するように生じ、このフェライト微粒子が固体表面に付着して膜の均一、均質化が妨げられ、また水溶液の交換が必要になるなどその効率的な利用の面での難が大きい。そこでこれらの問題を解決する方法として、水溶液中に浸漬した固体表面を振動させてフェライト微粒子の付着を防ぐ方法、固体表面に繰り返し浸漬法等

次(III)式の如くフェライト結晶化反応を生じ、フェライト結晶を生成する。



かくして、えられたフェライト結晶層の上に更に前記(I)式の吸着反応による $\text{FeOH}^+ - (\text{固体})$ が生ずる。したがって前記(II)式の酸化反応を連続的に行なわせることで、基板表面上には順次フェライト層が成長・堆積され、適宜の厚さのフェライト膜が得られることになる。

以上の反応において、水溶液中に第一鉄イオン以外の他の金属元素イオンも共存する場合には、固体表面に吸着する第一層のイオン中には $\text{FeOH}^+$ と共に他の水酸化金属イオンも存在することになって、前記(I), (II), (III)式を総称するフェライト膜生成反応の反応当初からFe以外の元素を含むフェライト結晶の生長が得られる。

により水溶液の液膜を間欠的に形成させ、一方液膜形成の操作を間欠させ、この間で酸化の条件を与える操作を行なう、方法等が提案されているが、前者では水溶液に交換の必要性は避けられないし、また後者では水溶液の固体表面への付着と酸化及び結晶化のための操作とが交互に行なわれるため、工程が煩雑であるし、また膜形成に時間がかかる難がある。

#### [発明の目的]

本発明は、かかる問題点を克服して、フェライト膜形成のためのフェライト結晶化反応を固体表面上において時間的に連続して行なわせ、これによりフェライト膜生成の速度を大幅に短縮させた生産性の高いフェライト膜の形成方法を提供することを目的とする。

また、本発明の別の目的は、フェライト膜形成に用いる原料水溶液を、脱酸素の状態で固体表面に供給しながら、これと並行して固体表面上の水溶液に酸素を含有させるようにし、このことによって貯溜した原料水溶液でのフェライ

ト微粒子の生成防止を図った水溶液の有効利用化を実現するところにある。

#### [発明の概要]

而してかかる目的を達成するためになされた本発明よりなるフェライト膜形成方法の要旨は、フェライト膜を形成させる固体表面を常に薄い液膜で濡らした状態に維持するため、少なくとも第1鉄イオンを含む脱酸素水溶液を前記固体表面に連続的に流下又は噴霧し、該液膜内で前記固体表面に吸着する水酸化第1鉄イオン又はこれと他の水酸化金属イオンを、前記水溶液の流下又は噴霧と並行して液膜内に連続的に酸素を供給することで酸化させ、フェライト結晶化反応を行なわせることを特徴とするところにある。

本発明において前記構成が採用された理由は次のことによる。

本発明が適用される所謂湿式メッキ法においての反応からみた工程概要は、要するに次の(1)、(2)、(3)の過程からなる。

連続操作によって生産性の高いフェライト膜の生成を行なわせるために、固体表面を酸素の拡散に有利なようにできるだけ薄い前記水溶液の液膜で連続的に濡らした状態に維持しながら、同時並行してこの液膜内に酸素を連続的に供給することを内容とした前記本発明の構成を採用するものとしたのである。本発明において固体表面を常に薄い液膜で濡らした状態に維持するための操作は、水溶液を小流量で流下するか噴霧することで行なわれ、フェライト膜を形成する固体表面を平均的に濡らし、かつ液膜の厚みをできるだけ薄くするために、固体表面に供給された水溶液には流動性を与えることが望ましく、この流動性の付与は、例えば固体表面を傾斜ないし垂直の姿勢とする、あるいは固体表面を回転盤上に載置する、などにより重力、遠心力の作用を与えて行なうことができる。酸素の拡散を速くする上で、液膜の厚みは通常  $200 \mu\text{m}$  以下、好ましくは  $100 \mu\text{m}$  以下に維持することがよい。

(1) 水酸化第1鉄イオンの吸着

(2) 水酸化第1鉄イオンの酸化

(3) フェライト結晶化反応

このうち(1)の過程は通常極めて迅速であり、したがってフェライト膜生成の速度は、前記(2)及び(3)の反応速度に律速される。

ところで前記湿式メッキ法を工業的規模で実施する場合には、準備された原料水溶液を前記反応系から隔離し、これを非酸化条件の下で貯溜することが望まれるのは既に述べた通りであり、したがってかかる原料水溶液を使用しかつ酸化剤として含酸素気体を利用する場合には、フェライト膜を生成・堆積させる固体表面に前記水溶液と酸素をいかに効率よく供給するかによって、その生成の速度が決定されるといってよく、特に酸素の供給は原則として外部から水溶液中への拡散に依存するため、前記(2)、(3)の反応は結局酸素の拡散で律速されることになる。

このような理解に基づき、本発明においては

固体表面を常時平均的、安定的に濡らした状態に維持するためには、円盤の中央が滑らかな曲線を描いて上方に立上った尖鋭な突起の先端に水溶液を流下して周囲に水溶液を展延流動させる、水溶液を霧化して噴霧する、固体表面を傾斜ないし垂直の姿勢とする、固体表面を回転させる、等々の操作を適宜に選択したり組合せたりして行なうことが望ましい場合が多く、更に固体表面の水溶液に流動性を付与して、連続的に水溶液が固体表面から流出(オーバーフロー)するようにすれば、固体表面上の水溶液は常に新しい供給水溶液で更新され、液膜内で発生したフェライト微粒子は前記流れに従って系外に排出されることになるので特に好ましい。

固体表面に供給される水溶液の量は、一般に  $60 \text{ cm}^3$  以上とされることがよい固体表面の温度、水溶液に付与される流動性の程度等により選択されるが、一般的には  $0.1 \sim 1.0 \text{ cc/cm}^2 \cdot \text{min}$  程度とされることがよく、少なすぎると生成されるフェライト膜の均一、均質化の点で好まし

くなく、他方多すぎると水溶液の消費が多くなる。

本発明においては、固体表面を回転する円盤上に設置して遠心力により水溶液に流動性を付与することが、液膜の平均化、薄膜化の上で好ましく、更にこの遠心力により固体表面上の水溶液を径外方に連続的に流出させることでフェライト生成の反応を常に新鮮な水溶液の下で最適に行なわせることができる。この場合固体表面は 100~2000rpm 好ましくは 150~500 rpm で回転させるのが望ましい。

固体表面上の薄い液膜内へ酸素を同時並行して供給するとは、通常、前記液膜形成の操作を含酸素気体の雰囲気中で行なって液膜表面を含酸素気体に晒す、含酸素気体を液膜表面に吹付ける、固体表面に水溶液を霧化して噴霧する際の噴霧ガスに含酸素気体を用いる、等の方法が適宜に選択され、前記した固体表面への水溶液の供給操作と同時並行して連続的になされるが、原料水溶液の貯流槽中でのフェライト微粒

より好ましくは 7~11 の数値範囲とされることがよい。

以上のことから、原料水溶液中に第1鉄イオン ( $\text{Fe}^{2+}$ )、および必要なその他の金属イオン ( $\text{M}^{n+}$ ) を存在させるには、具体的には各金属を塩酸、硫酸等の酸で溶解させ、あるいは、塩化第1鉄、硫酸第1鉄、塩化コバルト、塩化ニッケル、塩化銅、硫酸コバルト等に代表される金属の塩酸基、硫酸基、酢酸基、過塩素酸塩等の金属塩を水に溶かすことによって行なうことができる。

前記水溶液が金属イオンとして  $\text{Fe}^{2+}$  イオンのみを含む場合には、金属元素として鉄のみを含むスピネル・フェライト即ちマグネタイト  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、あるいはマグヘマイト  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の膜として得られ、水溶液が  $\text{Fe}^{2+}$  イオンとその他の遷移金属イオン  $\text{M}^{n+}$  ( $\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2,3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2,3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{V}^{3,4,5+}, \text{Sb}^{5+}, \text{Li}^{+}, \text{Mo}^{4,5+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Rd}^{3+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Sn}^{2,4+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{In}^{3+}$  など) を含む場合には、鉄以外の金

子の生成を起さないことを条件として、前記流下又は噴霧の前段階において液中に酸素を溶存させてもよい。

本発明において、フェライト膜形成のために用いられる鉄原子 (Fe) および酸素原子 (O)、更に必要に応じてその他の金属原子 (M) を供給する原料水溶液は、金属塩を水に溶かすことによって得られる他、金属自体を酸に溶かすことで得ることができる。

また、水酸化第1鉄イオン  $\text{FeOH}^+$ 、および必要に応じてその他の水酸化金属イオン  $\text{MOH}^{(n-1)}$  が所定の支持固体表面に吸着して一連のフェライト膜生成反応を行なうためには、前記各水酸化金属イオンを前記水溶液中に存在させることが必要である。水溶液に存在させるアニオンとしては、塩酸基、硫酸基、酢酸基、過塩素酸基等が用いられ、殊に好適には硫酸基、酢酸基が用いられる。水溶液の pH は、水溶液中に存在するアニオン、金属イオンの種類に応じて適宜選択され、制御されるが、好ましくは 6~11。

属元素を含むフェライトの膜、例えば M が一種の場合にコバルトフェライト ( $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ )、ニッケルフェライト ( $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ) … などの膜が得られ、M が数種の場合に  $\text{Mn-Zn}$  フェライト ( $\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$ ) などの混晶フェライトの膜が得られることになるが、これらのいずれの膜の作成においても本発明は適用できるものである。

本発明において用いられる原料水溶液は、準備貯溜された状態において非酸化条件を満足することが重要であり、このために原料水溶液の作成に使用される水は通常脱気蒸留水が用いられる。

本発明において用いられる固体は、その表面において  $\text{FeOH}^+$  の吸着に対しての界面活性を有するものであって、前記水溶液に対する耐性を有するものであれば、金属であっても非金属であっても格別支障なく使用することができる。

このような固体に使用できる物質としては、具体的には、ステンレス等の鉄を含む合金、鉄

の酸化物例えば  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  , フェライト等、金、白金、パラジウム等の貴金属、蔗糖、セルロースなどのOH基を有する糖類、プラスチック等々を、ブロック状、円板状、フィルム状として、あるいは他の固体表面に付着させてなるもの、またニッケル、銅等の卑金属イオンを固体表面に結合させたもの等々を例示的に掲げることができる。前記固体の表面は、界面活性を呈する他、所望する表面平滑度を持つことが望まれる。

また本発明における固体表面の界面活性は、前記固体それ自身がその性質上本来的に備えている場合の他、本来的にはそのような性質を具わない材料の上に、表層として界面活性層を形成をさせるようにしてもよい。このような界面活性の表層を形成させる場合には、前記したような性質を本来的に有している物質を表面層コートとして大抵使用することができ、コート層形成の手段としては、固体が高温に耐えるものであれば、スパッタリング、真空蒸着、アーク

ど、非金属としてはポリエチレンテレフタレート、テフロン、アクリル、ポリカーボネート等のプラスチック、セラミックガラス、雲母などが挙げられる。

またプラズマ処理を行なうことにより、固体の水溶液に対する濡れ性が著しく改善され、固体表面上に均一な水溶液の薄膜が得られるという効果もある。

また、反応を施行させるための加温条件は、水溶液の沸点以下の範囲において好ましくは  $60^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$  の範囲で行なうことがよい。

#### [発明の実施例]

第1図は本発明方法に実施に供せられる装置例を示したものであり、架台14上に設置された直立円筒型の外筒12内には、外部の可変モータ7を介して回転される円盤11が配置され、この円盤上のセラミックヒータ5の上にフェライト膜形成の表面を提供する固体15（以下試料固体という）が貼着等により固定載置される。セラミックヒータ5には、ブラシヘッド4、円

ク放電、溶着法等の真空堆積法を用いて鉄の酸化物等を固体表面にコートさせてもよいし、その他の場合には、通常の化学メッキ法を用いて表層を形成させるようにしてもよい。またこれらの方法の他に、固体表面にプラズマ処理を施して界面活性を得る前処理法も有効である。

ここでいうプラズマ処理とは、グロー放電、コロナ放電、マイクロ波放電により発生したプラズマによる界面活性化であり、常圧、減圧のどちらでもよい。また使用される気体としては、窒素、アルゴン、ヘリウム、水素アンモニア及び含酸素気体として酸素、二酸化炭素、一酸化炭素、二酸化窒素、二酸化硫黄、空気等の反応性、非反応性の気体の一種又は二種以上を用いることが可能であるが、好ましくは含酸素気体を用いることが望ましい。

プラズマ処理によって有効な界面活性を示す物質としては、金属、非金属のどちらでも良いが磁気記録媒体などへの応用を考えると、金属としてアルミニウム、ニッケル、ステンレスな

盤型電極10を介して温度コントローラ3から電力供給され、温度は固体表面温度を検出する熱電対2（非接触配置）により所定温度に維持される。

また外筒12内は、上蓋13と底蓋6とにより外部から区画され、ガス導入管8、9より窒素ガスと酸素ガスが導入されて所定の雰囲気とされる。

1は原料水溶液を外筒12に導き試料固体15の中央から流下供給する導入管であり、水溶液噴霧の場合には導入管1の先端にスプレーノズルが組付けられる。

なお、原料水溶液の流下供給は、細く連続した液流として行なわれる場合の他、液滴を連続滴下して試料固体に対し実質的に連続した液供給が行なわれる方式のものでもよい。

以下、水溶液の作成例およびフェライト膜形成の実施例について示す。

#### 水溶液作成例1

予め  $\text{H}_2$  ガスなどにより酸素を脱気した蒸留

水 75 ml に塩化第 1 鉄 2 g を溶かしたのち、当量の 1.5 倍のアンモニア水により水酸化第 1 鉄の沈澱を生じさせる。

これお遠心分離などにより水酸化第 1 鉄の沈澱物を溶液から分離して取出した後、別に用意した脱気蒸留水 500 ml 中に沈澱物を分散する。この水酸化第 1 鉄分散液に酢酸を溶液が透明になるまで滴下する。

さらに、この溶液をアンモニアにより pH7.5 になるよう調製し、酢酸第 1 鉄アンモニウム水溶液を作成した。

#### 水溶液作成例 2

脱気蒸留水 500 ml に酸化第 1 鉄 2 g を溶かしたのち、水酸化ナトリウム 1 N 溶液により pH 7 になるよう調製し、塩化第 1 鉄ナトリウム水溶液を作成した。

#### 水溶液作成例 3

水溶液作成例 1 と同様の手順にて塩化第 1 コバルトから酢酸第 1 コバルトアンモニウム水溶液 (4 g/ml) を得た。

#### 実施例 1

プラズマ前処理を施した 2×4 cm のポリエチレンテレフタレート (厚み 100 μm : 以下 PET と略称する) を第 1 図のセラミックヒータの回転円盤の中心に貼りつけて、PET 表面温度を 80℃ に維持しながら 400 rpm で円盤 1 l を回転させ、一方セラミックヒータ円盤の中心に滴下ノズルで作成例 1 の水溶液を毎分 4 cc の速度で連続的に滴下 (滴下) させた (PET 表面への平均的な水溶液供給量は 0.5 cc/cm<sup>2</sup>・min)。供給された水溶液はオーバーフローした (以下に実施例について同じ)。装置外筒内を酸素/窒素 = 1/100 の雰囲気 に維持してフェライト膜の形成を行なったところ、15 分後に中心の液滴下部分を除いて (以下の実施例において同様) 膜にむらのない光沢感のあるフェライト (マグネタイト) 膜 (厚み約 0.3 μm) が得られた。

#### 実施例 2

プラズマ処理を施した 2×4 cm の PET シート

#### 水溶液作成例 4

脱気蒸留水 500 ml に塩化第 1 亜鉛 2 g を溶かした後水酸化ナトリウム 1 N 溶液により pH 7 に調製し、塩化第 1 亜鉛ナトリウム溶液を得た。

#### 水溶液作成例 5

脱気蒸留水 500 ml に塩化マンガン 2 g を溶かした後、水酸化ナトリウム 1 N 溶液により pH 7 に調製し、塩化マンガンナトリウム水溶液を得た。

#### 水溶液作成例 6

脱気蒸留水 75 ml に塩化第 1 鉄 2 g、塩化亜鉛 0.2 g、塩化マンガン 2 g を溶かした後、水溶液作成例 1 と同様の製作で反応液を調製した。

#### 水溶液作成例 7

脱気蒸留水 75 ml に塩化第 1 鉄 2 g、塩化コバルト 1 g を溶かした後、水溶液作成例 1 と同様に反応液を調製した。

(厚み 100 μm) を第 1 図の装置に実施例 1 と同様に装着し (以下の実施例において同じ)、PET 表面の温度を 80℃ に維持しながらスプレー装置 (スプレーイングシステム社、エアトマイジングノズル、窒素ガス圧) で、作成例 1 の水溶液を霧化し毎分 6 cc (PET 表面で 0.3 cc/cm<sup>2</sup>・min ; 噴霧ガス N<sub>2</sub> 流量 6 l/min) の速度で吹き付けた。雰囲気は酸素/窒素 = 1.5/100 に維持した。15 分後約 0.25 μm の膜にむらのない光沢感のあるフェライト (マグネタイト) 膜が形成された。

#### 実施例 3

2×4 cm の銅板 (厚み 0.1 mm) 120℃ で 30 分酸化処理した後第 1 図の装置を横向きにして銅板を装着した。温度を 80℃ に維持した後横方向よりスプレーにより作成例 2 の水溶液を毎分 5 cc (銅板表面で 0.25 cc/cm<sup>2</sup>・min; 噴霧ガス N<sub>2</sub> 流量 6 l/min) の速度で吹き付けた。(過剰な分は流下した。) 雰囲気は酸素/窒素 = 2/100 に維持した。15 分後膜にむらのな



い光沢感のある約 $0.3 \mu\text{m}$ のフェライト（マグネタイト）膜が形成された。

#### 実施例 4

プラズマ処理を施した $2 \times 4 \text{ cm}$ のPETシート（厚み $100 \mu\text{m}$ ）を第1図の装置に装着し、PET表面の温度を $80^\circ\text{C}$ に維持して $200 \text{ rpm}$ で回転させながら真上からスプレーにより作成例1の水溶液を毎分 $10 \text{ cc}$ （PET表面で $0.5 \text{ cc}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ ；噴霧ガス  $\text{N}_2$  流量  $4 \text{ l}/\text{min}$ ）の速度で吹き付けた。雰囲気は酸素／窒素 =  $1.5/100$  に維持した。15分後膜にむらのない光沢感のある約 $0.40 \mu\text{m}$ のフェライト（マグネタイト）膜が形成された。

#### 実施例 5

プラズマ処理を施した $2 \times 4 \text{ cm}$ のPETシート（厚み $100 \mu\text{m}$ ）を第1図の装置に装着し、 $80^\circ\text{C}$ に加温した作成例1の水溶液をスプレー装置によりPET上に噴霧（PET表面 $0.3 \text{ cc}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ ；噴霧ガス  $\text{N}_2$  流量  $6 \text{ l}/\text{min}$ ）しながら、側方より酸素／窒素 =  $1.5/100$  の混合ガスを $6 \text{ l}/\text{min}$

プレー装置でポリカーボネート表面に毎分 $4 \text{ cc}$ （ポリカーボネート板表面で $0.2 \text{ cc}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ ；噴霧ガス  $\text{N}_2$  流量  $4 \text{ l}/\text{min}$ ）の速度で吹き付けた。雰囲気は酸素／窒素 =  $1.5/100$  に維持した。15分後むらのない光沢感のある約 $0.3 \mu\text{m}$ の $\text{Zn}$ -フェライト膜が形成された。このものの組成を測定したところ $\text{Zn}_{0.6} \text{Fe}_{2.4} \text{O}_4$ であった。

#### 実施例 8

プラズマ処理を施した $2 \times 4 \text{ cm}$ のガラス板（厚さ $1 \text{ mm}$ ）を第1図の装置に装着し、ガラス板表面の温度を $80^\circ\text{C}$ に維持しながら $150 \text{ rpm}$ で回転した。これにスプレー装置で、作成例2の水溶液を毎分 $4 \text{ cc}$ （ガラス板表面で $0.2 \text{ cc}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ ；噴霧ガス  $\text{N}_2$  流量  $4 \text{ l}/\text{min}$ ）の速度で吹き付けた。雰囲気は酸素／窒素 =  $1.5/100$  に維持した。15分後約 $0.3 \mu\text{m}$ の膜にむらのない光沢感のある $\text{Mn}$ -フェライト膜が形成した。組成は $\text{Mn}_{0.9} \text{Fe}_{2.1} \text{O}_4$ であった。

#### 実施例 9

の割合で吹き付けた。15分後、膜にむらのない光沢感のある約 $0.3 \mu\text{m}$ のフェライト（マグネタイト）膜が形成された。

#### 実施例 6

プラズマ処理を施した $2 \times 4 \text{ cm}$ のアルミシート（厚み $0.5 \mu\text{m}$ ）を第1図の装置に装着し、アルミ表面を $80^\circ\text{C}$ に維持しながら $400 \text{ rpm}$ で回転し、中央部より作成例1の水溶液と作成例3の水溶液を $10/4$ の割合で混合したものを毎分 $3 \text{ cc}/\text{min}$ （アルミシート表面で $0.375 \text{ cc}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ ）の速度で滴下した。雰囲気は酸素と窒素 =  $1/100$  に維持した。約15分後膜にむらのない光沢のあるコバルト-フェライトの膜が $0.25 \mu\text{m}$ 形成した。このものの組成を測定したところ $\text{Co}_{0.7} \text{Fe}_{2.3} \text{O}_4$ であった。

#### 実施例 7

プラズマ処理を施した $2 \times 4 \text{ cm}$ のポリカーボネート板（厚さ $1 \text{ mm}$ ）を第1図の装置に装着し、赤外線ランプにより表面の温度を $80^\circ\text{C}$ に維持した。このものに作成例2の水溶液と作成例4の水溶液2対1の割合で混合した溶液をス

プラズマ処理を施した $2 \times 4 \text{ cm}$ のPETシート（厚み $100 \mu\text{m}$ ）を第1図の装置に装着し、PET表面の温度を $80^\circ\text{C}$ に維持し、 $200 \text{ rpm}$ で回転させながらスプレー（噴霧ガスは酸素／窒素 =  $2/100$  の混合ガス、ガス流量  $4 \text{ l}/\text{min}$ ）により水溶液作成例1の水溶液をPET表面に $0.3 \text{ cc}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ 割合で吹き付けた。15分後膜にむらのない光沢感のある $0.35 \mu\text{m}$ のフェライト（マグネタイト）膜が形成された。

#### 実施例 10

プラズマ処理を施したのPETシート（ $100 \mu\text{m}$ ）を第1図の装置に装着し、PET表面を $80^\circ\text{C}$ に維持し、 $200 \text{ rpm}$ で回転させながら、水溶液作成例1の水溶液をPET表面に $0.5 \text{ cc}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ の割合で滴下し、側方より酸素／窒素 =  $1.5/100$  の混合ガスを $6 \text{ l}/\text{min}$ の割合で吹き付けた。15分後、膜にならない光沢感のある $0.3 \mu\text{m}$ のフェライト（マグネタイト）膜が形成された。

#### 実施例 11

プラズマ処理を施した $2 \times 4$  cmのPETシート(厚み $100 \mu\text{m}$ )を第1図の装置に装着し、PET表面を $80^\circ\text{C}$ に維持しながら水溶液作成例1の溶液を滴下してPET上に液膜を形成後、側方より酸素/窒素 $=2.5/100$ の混合ガスを $6 \text{ l/min}$ の割合で吹き付けながら、滴下をPET表面に $0.3 \text{ cc/cm}^2 \cdot \text{min}$ の割合でつづけた。

15分後、膜にむらのない光沢感のある約 $0.25 \mu\text{m}$ フェライト膜(マグネタイト)が形成された。

#### 実施例 12

プラズマ処理を施した $2 \times 4$  cmのPETシート(厚み $100 \mu\text{m}$ )を第1図の装置に装着し、PET表面の温度を $80^\circ\text{C}$ に保ちながら、実施例2と同様の方法により基板上に作成例6の水溶液 $6 \text{ cc/min}$ を(PET表面で $0.3 \text{ cc/cm}^2 \cdot \text{min}$ ;噴霧ガス $\text{N}_2$ 流量 $6 \text{ l/min}$ )で噴霧させた。15分後、 $0.15 \mu\text{m}$ のフェライト膜が形成され、その組成は $\text{Mn}_{0.2} \text{Zn}_{0.5} \text{Fe}_{2.3} \text{O}_4$ であった。磁気測定の結果は典型的なソフトフェライトのものと

に一致した。

#### 実施例 13

プラズマ処理を施した $2 \times 4$  cmのPETシート(厚み $100 \mu\text{m}$ )を第1図の装置に装着し、PET表面の温度を $80^\circ\text{C}$ に保持しながら、実施例2と同様の方法により作成例7の水溶液を基板表面状に $6 \text{ cc/min}$ (PET表面で $0.5 \text{ cc/cm}^2 \cdot \text{min}$ ;噴霧ガス $\text{N}_2$ 流量 $6 \text{ l/min}$ )で噴霧させた。15分後、約 $0.2 \mu\text{m}$ のフェライト膜が形成され、その組成は、 $\text{CO}_{0.8} \text{Fe}_{2.2} \text{O}_4$ であった。磁気特性は、ハードフェライトに特徴的な角形比 $0.3$ の硬化曲線を示した。

#### 比較例 1

プラズマ処理を施した $2 \times 4$  cmのPETシート( $100 \mu\text{m}$ )を作成例1の水溶液( $80^\circ\text{C}$ に加温)に浸漬した後、酸素/窒素 $=1/100$ の混合ガス雰囲気中に引き上げることを1秒間隔で15分間行ない、フェライト膜の形成を行った。形成された膜は、光沢感があり、 $0.05 \mu\text{m}$ の厚さがあった。水溶液の膜厚を測ったところ約 $250 \mu\text{m}$ であった。

この例では前記実施例に比べて経過時間の割に形成されたフェライト膜の厚みが薄く、また水溶液中で次第にフェライト微粒子が増加した。

#### [ 発明の効果 ]

本発明は以上述べた如く、固体表面への水溶液の連続供給を実現して、生産性の高いフェライト膜形成を行なえるようにしたため、工業規模での実施に多大なる利益をもたらす他、固体表面に対して水溶液を流動させながら与える場合には、常に更新された新しい液によるフェライト結晶化反応を行なわせることができるため、液内に発生するフェライト微粒子の付着の難もなく、その有用性は極めて大なるものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

図面第1図は本発明方法の実施に用いる装置一例の構成概要を与えたものである。

第 1 図

